

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-290527

(43) 公開日 平成4年(1992)10月15日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

B 0 1 D 53/36

C 2 3 C 16/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 9042-1D

B 9042-4D

7325-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-54710

(22) 出願日 平成3年(1991)3月19日

(71) 出願人 000000402

荏原インフィルコ株式会社  
東京都港区港南1丁目6番27号

(71) 出願人 000140100

株式会社荏原総合研究所  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号

(72) 発明者 岡安 康次

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

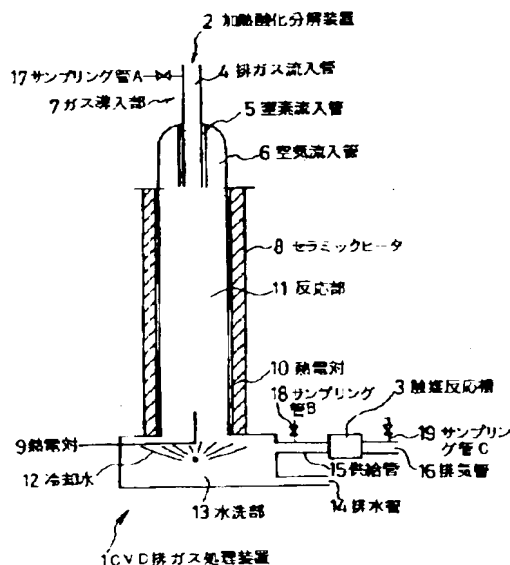
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 CVD排ガス処理方法および装置

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、従来より低廉なランニングコストで、 $\text{NO}_x$  生成を防止し、全ての有害ガス成分を無害化できるCVD排ガス処理方法およびその装置を提供することにある。

【構成】 本発明の具体的なCVD排ガス処理装置1は、加熱酸化分解装置2と触媒反応槽3とから構成され、加熱酸化分解装置2の反応部11に排ガス流入管4からの排ガス、空素流入管5からの空素、空気流入管6からの空気とを放出して排ガスを加熱酸化分解することにより、生成した加熱酸化分解生成物を含む処理ガスを冷却水12にて水洗部13で水洗処理し、 $\text{F}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 等の可溶性物質、 $\text{SiO}_2$ 等を含む排水を系外に排出すると共に水洗処理された処理ガスが該触媒反応槽3に導入され、 $\text{CO}$ 等の酸化すべきガスを酸化処理し、排ガスを浄化かつ無害化することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CVD排ガスを加熱酸化分解処理した後にその加熱酸化分解処理したガスを酸素の共存下で酸化触媒と接触させて酸化処理することを特徴とするCVD排ガス処理方法。

【請求項2】 CVD排ガスを加熱酸化分解する装置および該装置の後段に設けられ、その加熱酸化分解処理したガスを酸素の共存下で酸化触媒と接触させて酸化処理する装置とからなることを特徴とするCVD排ガス処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体の製造などでおこなわれているCVD（化学的蒸着）プロセスにおける排ガス中には未反応のプロセスガス等の有機ソースおよびその分解で生成する有機物やCO等の有害成分が含有されている。本発明はこの有害成分を含有する排ガスを浄化して無害化することに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来は、湿式スクラバーや活性炭吸着等で処理されている。湿式スクラバーでの処理は有害成分の除去率が低いことが問題である。

【0003】また、活性炭吸着方式は破過した活性炭の交換費用が高いことやCOの除去ができないことが問題である。また、TEOS（テトラエトキシシラン）やその分解成分の有機物は可燃性であり、水素ガスやLPGなどを助燃剤として燃焼すれば安価な処理ができるが、火災の温度が高くなり、排ガス中の窒素が酸化されてNO<sub>x</sub>が生成してしまう。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来より低廉なランニングコストで、NO<sub>x</sub>生成を防止し、全ての有害ガス成分を無害化できるCVD排ガス処理方法およびその装置を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記①および②記載の方法および装置であり、これにより上記課題を解決できる。

① CVD排ガスを加熱酸化分解処理した後にその加熱酸化分解処理したガスを酸素の共存下で酸化触媒と接触させて酸化処理することを特徴とするCVD排ガス処理方法。

② CVD排ガスを加熱酸化分解する装置および該装置の後段に設けられ、その加熱酸化分解処理したガスを酸素の共存下で酸化触媒と接触させて酸化処理する装置とからなることを特徴とするCVD排ガス処理装置。

【0006】本発明は、CVD排ガスを加熱酸化分解処理し、その処理ガス中に存在する主としてCO等の有害な未酸化物質を酸素共存の触媒に接触させることにより酸化処理して無害化処理ガスを得る方法および装置であ

るが、NO<sub>x</sub>が生成しない温度で酸化処理できるので、2次汚染を発生させず、安価な処理ができる。

【0007】本発明は、排ガス中に存在する加熱酸化分解性物質を加熱酸化分解する装置の反応部の温度コントロールができるように構成することができ、電気ヒータによる加熱方式が適している。

【0008】排ガス中の加熱酸化分解性物質、例えば、TEOSやアルコール、アルデヒド等は800℃以上で酸化速度が速いため、装置の経済性およびNO<sub>x</sub>生成の防止を考慮すると反応部の温度は800～1000℃が好ましい。

【0009】本発明に使用される加熱酸化分解装置による処理は、1000℃以下では排ガス中のCOの酸化率は50%程度であるが、TEOSの酸化で生成するSiO<sub>2</sub>を水洗等で除去し、有機物をCO<sub>2</sub>と水に酸化分解することにより除去するので、後段の触媒処理装置でCO酸化、残留有機物酸化等を高速で処理できる。

【0010】該触媒は、酸化力があれば特に制限はないが、特にCO酸化力があるものが好ましい。該触媒として、例示すれば、Cu、Mn、Cu、Co、Cr、Ptの酸化物が好ましく、これらの一種または二種以上を含むことができる。また、これらの触媒の形態も任意であり、糸上、粉末状、他の材料、例えば、セルロース等との複合材料等が使用でき、通常、上記加熱酸化分解処理したガスの流入口と酸化処理したガスの流出口を設けた容器内に所望量、充填または装填して用いることができる。

【0011】該酸化物系触媒は、比較的低温で処理でき、特に効果的である。その場合、水分や残留する有機物の影響がなくなる150℃以上であればよい。また、触媒での酸化速度から加熱酸化分解処理されたガスの触媒装置におけるSV（流速）は20,000 1/h程度でも問題ないが、圧損を小さくするためには2000 1/hから10,000 1/hで処理するのが望ましい。

【0012】ここで、触媒に存在せしめられる酸素の供給は、加熱酸化分解に必要な酸素を反応部に供給し、加熱酸化分解に消費した残部を用いてもよいし、別途触媒に供給するようにしてもよい。

【0013】本発明におけるCVD排ガスとは、CVD装置からのCVD（化学的蒸着）法に使用されるプロセスガスのCVD処理済の排ガスを主とするものではあるが、場合により、CVD装置をクリーニングするめのガスを使用した後のクリーニング時の排ガスも包含できる。

【0014】本発明におけるCVD排ガスを与えるCVD原料、即ちプロセスガスとしては、公知のものが挙げられ、例示すれば、無機原料、例えば、モノシラン、ジシラン、ジクロロシラン等、有機原料、例えば、TEOS（テトラエトキシシラン）等があり、これらは1種以

上単独または組み合わせて用いられる。これらの排ガスには、これらの大反応物あるいはその誘導体、反応分解物、例えば、 $H_2$ 、 $CO$ 、 $C_2H_4$ 、 $OH$ 等のアルコール、 $CH_3CHO$ 等のアルデヒド、 $C_2H_2$ 等の炭化水素等の加熱酸化分解性物質が含まれ、加熱酸化分解されることにより、主として、 $SiO_2$ 等の金属酸化物、 $H_2O$ と $CO_2$ になる。ここで言う加熱酸化分解とは、分解不能のものの単なる酸化、例えば、水素、金属等の単体の酸化等をも包含することは明らかである。

【0015】クリーニングガスとしては、 $NF_3$ 、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $SF_6$ 、 $ClF_3$ などが挙げられ、クリーニング排ガスは、クリーニングガスとCVD装置内物質（大排気のCVD処理済物質等）との反応物、例えば、 $SiF_4$ 、クリーニングガス誘導体等、およびクリーニングガスとクリーニングガスにより物理的にクリーニングしたCVD内物質等からなる。

【0016】本発明における加熱酸化分解処理の反応条件、排ガスの導入条件等は特に制限されるものではないが、少なくとも酸素の共存下に排ガスに含有される加熱酸化分解性物質が加熱酸化分解されればよい。従って、排ガスを加熱酸化分解装置に導入する時、同時に酸素が加熱酸化反応部に存在することが必要である。この酸素の存在方法は任意であるが、該酸素は通常排ガスと共に酸素含有ガス、例えば、空気等として導入することが好ましい。また、加熱酸化分解の条件を調整するために任意のガスを混在させることができる。例えば、窒素等の不活性ガス混在させ、該窒素ガスが排ガスを包みかつ酸素がこれらを包むような3層状態で加熱酸化分解装置の反応部に導入されることが好ましく、加熱酸化分解装置にこれらのガス導入部として同心状に管を3層構造にしたものを配備することが好ましい。

【0017】また、加熱酸化分解処理における加熱手段も任意であるが、好ましくは、上述のように電氣的に温度制御可能なヒータ加熱方式が望ましく、通常反応部の壁内に設けることができる。また、反応部の温度は、 $800 \sim 1000^\circ C$ の範囲が好ましい。 $1000^\circ C$ 以上であると $N_2$ ガスの酸化で $NO_x$ が生成されるので、好ましくない。

【0018】本発明において、加熱酸化分解処理された排ガスはその組成に応じて、そのまま触媒処理装置に移行させるか、更に他の任意の処理を加えてから触媒処理装置に移行させることができる。

【0019】特に、本発明においては加熱酸化分解処理された排ガスを水と接触させること、即ち、水洗処理に供することが好ましく、これにより、該分解処理により生成した $SiO_2$ 等の金属酸化物微粒子の巻き込みによる除去、 $SiF_4$ 等の水溶性化合物等の可溶化による除去、処理ガスの冷却等を行うことができる。この水洗処理の方法は任意であるが、噴霧状に処理ガスと接触させることが好ましい。

【0020】この水洗処理されたガスを触媒処理したものは、環境に放出もしくは更に所望により他の任意の処理、例えば、公知の吸着処理等を施すことができ、任意の排気手段、例えば、排気管等を触媒処理装置に配備することができる。また、水洗排水は排水管等の排水手段により系外に排出されるが、この排水に更に処理を加えることができる。これらの水洗処理手段、排出管等は加熱酸化分解装置に設けることができる。

【0021】本発明における加熱酸化分解方式は高温下で排ガスを酸化分解するために短時間で処理ができるためにCVD排ガスが大量であっても除害効率が高く、また、加熱のための電気、空気、窒素、冷却用水（洗浄水を兼ねる）があれば効率よく処理できるので乾式吸着法よりランニングコストが低廉である。

【0022】本発明は、上記処理工程が一連のものとして連続的かつ自動的に行われるようにかつ所望処理条件を適宜選定できるように制御装置を具備することができる。この制御装置は、通常種々の検出装置、例えば、温度、圧力、水位等のセンサーと連絡され、常に安全でしかも最適処理が行えるように構成される。

【0023】

【作用】本発明において、加熱酸化分解装置にはCVDの排ガスと好ましくはスリーブ用の窒素、酸化用の空気が流入し、 $800^\circ C$ 以上に加熱されることにより、排ガス中の $TEOS$ や有機物が酸化されて $SiO_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ になる。また、生成した $SiO_2$ は排ガスの冷却を兼ねた洗浄水で除去される。以上の作用により酸化率が低い $CO$ 以外は無害化される。

【0024】排気中の $CO$ 等は酸化触媒充填層等からなる触媒装置を通過することにより、 $CO_2$ 等に酸化されて無害になる。触媒は $Mn$ 、 $Cu$ 酸化物系のものであれば常温でも $CO$ の酸化力があるが、水分や有機物が共存すると活性の低下がはやいために加熱することが望ましく、触媒を $150^\circ C$ 程度に加熱するのは触媒装置と排気との熱交換を行えばよく、また、高SVで処理できるので触媒装置は非常にコンパクトであり、また、触媒の寿命が長い。

【0025】従って、処理に要するのは加熱用電力、水および触媒の交換費用であるが、吸着方式と比べてランニングコストは大幅に低減でき、完全処理ができる。

【0026】

【実施例】本発明の具体的実施例を図1に従って説明するが、本発明はこれにより限定されない。

【0027】図1は、本発明法に使用される処理装置の一例を示し、本発明のCVD排ガス処理装置1は、加熱酸化分解装置2と触媒反応槽3とから構成される。加熱酸化分解装置2は、CVD装置からのCVD排ガスを導入する排ガス流入管4、排ガス酸化を調整するための窒素を導入するための窒素流入管5および排ガス中の加熱酸化分解性物質を酸化するための酸素を供給するための

5

空気流入管6を同心状に構成した3層構造のガス導入部7と、ガス導入部から放出されるこれら混合ガス中の排ガスを加熱酸化分解するための熱源であるセラミックヒータ8を外壁に有すると共に熱電対9、10を配備した温度制御されている反応部11と、反応部11にて生成した加熱酸化分解生成物を含む処理ガスを冷却水12にて水洗処理するための水洗部13とF<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>等の可溶性物質、SiO<sub>2</sub>等を含む排水を系外に排出する排水管14から構成される。

【0028】触媒反応槽3は、加熱酸化分解装置2の後段に設けられ供給管15を介して水洗処理された処理ガスが該触媒反応槽3に導入される。該触媒反応槽3は、導入されたCO等の酸化すべきガスを酸化処理する酸化触媒を充填したものであり、ここを通過させることにより排ガスを浄化かつ無害化することができ、これを配備された排気管16より、排出する。尚、17~19は排ガス、加熱酸化分解・水洗処理されたガス、触媒処理さ

6

れたガスの各サンプリング管A、B、Cである。

【0029】

【実験例】図1に示した排ガス処理装置を用いて処理試験を行った。TEOSをプロセスガスとしたCVD排ガスの処理結果を表1に示す。

【0030】排ガス量は40L(リットル)/分、加熱酸化分解装置の処理条件は反応温度900℃、N<sub>2</sub>10L/分、酸化用空気20L/分、冷却水4L/分とした。また、Cu、Mn系触媒を充填したカラムを触媒反応槽として、これを150℃に加熱して加熱酸化分解装置の流出ガスをSV5,000で処理した。

【0031】表1に示すように触媒は半年後でも十分な活性があった。この間の排ガス処理時間2~6時間/日であった。

【0032】

【表1】

単位: ppm

測定時	TEOS			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			CH <sub>3</sub> CHO			CO		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
処理開始 2週間後	690	<10	<10	1,700	<10	<10	3,100	130	<10	1,900	720	<5
	630	<10	<10	1,700	<10	<10	3,100	130	<10	1,900	740	<5
	630	<10	<10	1,800	<10	<10	3,200	150	<10	2,200	850	<5
処理開始 1ヶ月後	820	<10	<10	1,800	<10	<10	3,300	180	<10	1,100	340	<5
	890	<10	<10	2,000	<10	<10	3,600	170	<10	1,100	360	<5
	1,100	<10	<10	2,300	<10	<10	3,600	170	<10	3,000	1,200	<5
処理開始 3ヶ月後	1,400	<10	<10	1,300	<10	<10	2,400	100	<10	4,500	1,700	<5
	1,500	<10	<10	1,700	<10	<10	3,500	140	<10	4,500	1,800	<5
	1,600	<10	<10	1,500	<10	<10	3,400	140	<10	4,000	1,700	<5
処理開始 6ヶ月後	1,300	<10	<10	1,500	<10	<10	3,200	180	<10	2,100	850	<5
	1,000	<10	<10	850	<10	<10	3,200	140	<10	2,200	900	<5
	1,500	<10	<10	2,000	<10	<10	4,100	210	<10	2,100	900	<5

## 【0033】

【発明の効果】加熱酸化分解装置とコンパクトな触媒反応槽との組合せでTEOS系CVD排ガスの有害成分を完全に除去でき、有害なNO<sub>x</sub>が生成しない。また、半年から1年に1回触媒を交換する他は電気、水、窒素、  
40 空気を要するだけなのでメンテナンスが容易で吸着法と比較して処理費が安価である。

【0034】1000℃以下での酸化処理では有機物が若干残留するが酸化触媒処理で残留した有機物が酸化されて完全に除去される効果もある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明は方法が適用されるNF<sub>3</sub>排ガス処理装置を説明するための図である。

## 【符号の説明】

1 CVD排ガス処理装置

2 加熱酸化分解装置

3 触媒反応槽

4 排ガス流入管

5 窒素流入管

6 空気流入管

7 ガス導入部

8 セラミックヒータ

9 熱電対

10 熱電対

12 冷却水

13 水洗部

14 排水管

15 供給管

16 排気管

50 17 サンプリング管A

18 サンプリング管B

19 サンプリング管C

【図1】

